

Хохряков А.А., Самойлова М.А., Рябов В.В.

ВЯЗКОСТЬ РАСПЛАВОВ $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$

Аннотация. В данной работе проведены измерения вязкости литийборатных расплавов $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$, где $0 < x < 55$ мол.%, вибрационным методом. Были определены температурные и концентрационные зависимости изученных систем. Зависимость вязкости от T носит экспоненциальный характер и определяется структурой данных расплавов. В данной статье подробно рассматриваются изменения структуры литийборатных расплавов.

Ключевые слова: расплав, оксид бора, оксид лития, вязкость, структура.

Abstract. The viscosity of lithium borate melts $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$, where $0 < x < 55$ mol.%, was measured using a vibration viscometer. The temperature and concentration dependences of the studied systems were determined. The graph of $\eta(T)$ is exponential and determined to the structure of the melt data. While Li_2O is introduced, the number of BO_4 groupings increased, that reduces the viscosity in these systems.

Key words: melt, boron oxide, lithium oxide, viscosity, structure.

Введение

В металлургии борсодержащие добавки используются в качестве компонентов в производстве стали. Создание новых конструкционных материалов, увеличение выпуска качественной металлопродукции невозможно без знания физико-химических свойств боратных расплавов. [1] Данная работа посвящена исследованию физических свойств боратных расплавов, связывает их изменение со структурой литийсодержащих образцов. Эта статья является продолжением исследования вязкости ранее изученных щелочноборатных расплавов [3,5].

Подготовка образцов и методы исследования

Методом вибрационной вискозиметрии [8] были измерены величины вязкости расплавов состава $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$. При приготовлении смесей $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ (x -мол.% Li_2O), оксид бора выдерживали в течение 1 часа при $T=1573\text{K}$, затем вводили добавки Li_2CO_3 . Для этого использовали B_2O_3 - х.ч. Li_2CO_3 – о.с.ч.

Результаты и обсуждения

Значения вязкости расплавленных смесей $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ приведены в таблице 1. Установлено, что для всех составов величина вязкости уменьшается с ростом температуры по экспоненциальной зависимости:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp(E_\eta/RT),$$

где η_0 – предэкспоненциальный множитель, E_η – энергия активации вязкого течения, R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

На логарифмической зависимости вязкости от состава (рисунок 1) выделяются три характерные области концентраций: ($0 < x < 10$ мол%; $10 < x < 30$ мол%; $x > 30$ мол%). При введении в боратный расплав ионов щелочных металлов происходит их взаимодействие с борокислородной сеткой расплава.

В области $0 < x < 10$ мол % хорошо заметно снижение вязкости. Это связано с уменьшением энергии связи В-О, происходит разрушение мостиковых связей $B^{IV}-O-B^{IV}$, увеличивается количество метаборатных треугольников $B\text{O}_2O^-$. В данном случае ион лития выступает в качестве компенсатора заряда этих групп и модификатора борокислородной сетки расплава.

При низких концентрациях ионы щелочного металла занимают вакансии в структурной сетке расплава. Это приводит к увеличению связности сетки расплава и его плотности.

При этом каждый оксидный ион обеспечивает формирование фрагментов из двух сочлененных вершинами тетраэдров BO_4^- . Распад цепочек из связанных группировок BO_4 приводит к увеличению количества немостиковых связей.

В области $10 < x < 25$ мол вязкость практически не меняется. Это объясняется увеличением количества мостиковых связей. Происходит распад кольцевых полиборатных групп на другие группировки кольцевого типа, содержащие в своем составе тетраэдр BO_4 .

Далее на рисунке 1 наблюдается минимум при $25 < x < 30$ мол % при $T=1173K$, происходит реакция диспропорционирования:



В результате, тетраэдры преобразуются в метаборатные треугольники. Этот процесс ранее был описан в работе [3].

При $x > 30$ мол % наблюдается резкий рост вязкости. Это связано с образованием мостиковых связей в $B^{IV}-O-B^{IV}$, $B^{III}-O-B^{III}$, увеличение количества диборатных групп.

Дальнейшее увеличение концентрации оксида-модификатора, свыше 40 мол%, приводит к последовательной трансформации надструктурных единиц в пиро- и ортоборатные группы [3].

Из рисунка 3 видно, что энергия активации хорошо коррелирует с логарифмической зависимостью вязкости от состава расплава (рис 2). Уменьшение и увеличение энергии активации связано с соответствующими изменениями мостиковых и немостиковых связей $B^{IV}-O-B^{IV}$ и BO_3^- .

При понижении температуры (рис.3) при значениях $0 < x < 10$ происходит увеличение мостиковых связей в B^{IV} -O- B^{IV} в кольцевых группах, что приводит к возрастанию энергии активации. Разрушение полиборатных групп вследствие реакции диспропорционирования приводит к снижению энергии активации. При $x > 35\%$ образуются диборатные группы.

Таблица 1

[Li ₂ O], мол.% Т, К	Вязкость, Па*с								
	2	6,7	9,91	14,6	20	24,2	37,1	43,4	55,22
1173	7,17	3,34	1,7	2,3	1,62	1,26	0,59	0,4	0,12
1273	4,27	1,85	0,97	0,93	0,65	0,63	0,39	0,2	0,08
1373	1,8	1,15	0,69	0,48	0,34	0,38	0,35	0,12	0,05
1373	1,8	1,15	0,69	0,48	0,34	0,38	0,35	0,12	0,05

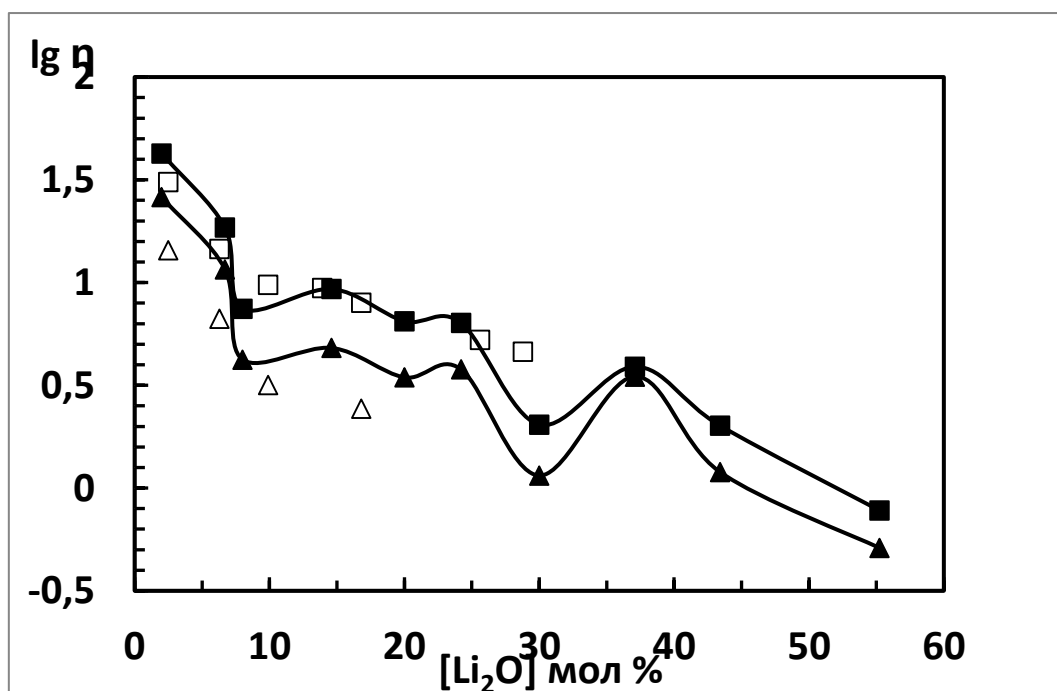


Рисунок 1 – Зависимость $\lg \eta$ расплавов $xLi_2O - (100-x)B_2O_3$ от концентрации оксида лития. Кривые ■ – 1273K, ▲ – 1373K, □ – 1173K [5], △ – 1273K [5].

Таблица 2

Т, [Li ₂ O], мол %	2	6,7	8	9,91	14,6	20	30	37,1	43,4	55,2
Еа (1300-1523К)	55,1	50,69	41,84	47,85	70,67	85,8	41,98	20,5	78,3	62,35
Еа (900-1300К)	72,4	89,96	96,2	90,97	133,4	159,46	125,52	209,1	188,9	100,77

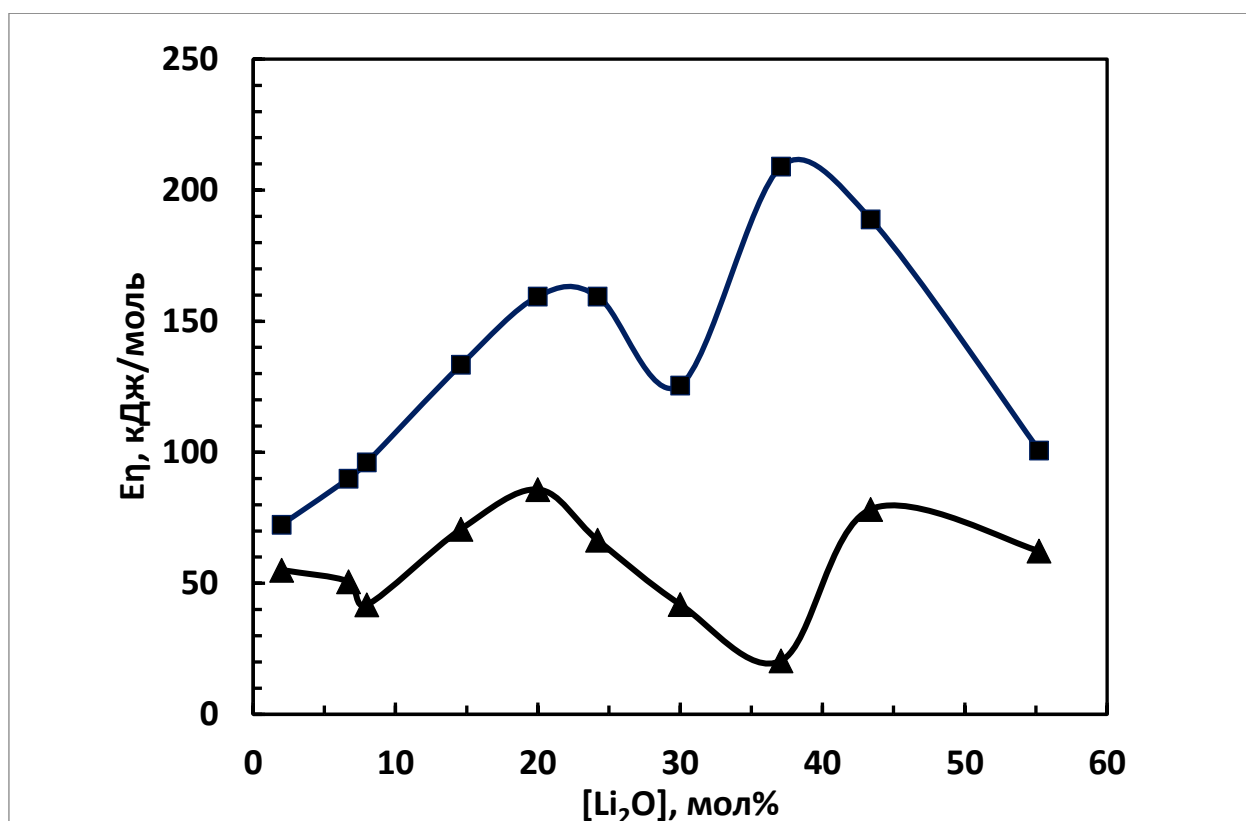


Рисунок 3 – Зависимость энергии активации вязкого течения от концентрации оксида лития: кривые ■ – 900-1300K, ▲ – 1300-1523K

Выводы

Была измерена вязкость расплавов $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$, где $2 < x < 55$ мол %. Определены температурные зависимости, которые носят «Аррениусовский» характер. Зависимости вязкости можно объяснить различными особенностями изменения структуры литийборатных расплавов, преобразования одних группировок в другие, вследствие чего меняется координационное число атомов бора, что отражается на экспериментальной вязкостной зависимости.

Получены численные значения вязкости и энергии активации в температурном интервале. 900-1373K Установлено, что введение оксида лития в боратные расплавы сопровождается различными структурными зависимостями. Выявлена корреляция свойств литиевых расплавов с результатами структурных исследований этих систем. Ранее эти исследования были проведены для натрийсодержащих образцов. [6]

Благодарность

Работа выполнена в рамках госзадания ИМЕТ УрО РАН.

Библиографический список

1. Применение бора и его соединений в металлургии / В. И. Жучков, Л. И. Леонтьев, А. А. Акбердин [и др.] ; Ин-т металлургии Урал. отд-ния Рос. акад. наук. – Новосибирск [и др.] : Академиздат, 2018. – 154 с. – ISBN 978-5-6040423-0-4.
2. Вершинин А. О. Электронные спектры и координационные характеристики ионов легких лантанидов во фторидных и боратных расплавах : спец. 02.00.04 «Физ. химия» : дис. ... канд. хим. наук / А. О. Вершинин. – Екатеринбург, 2017. – 144 с.
3. Sen S. Temperature dependent structural changes in borate, borosilicate, and boroaluminate liquids: high resolution ^{11}B , ^{29}Si , and ^{27}Al NMR studies / S. Sen, Z. Xu, J. F. Stebbins // Journal of Non-crystalline Solids. - 1998. - Vol. 226. - P. 29-40.
4. Density of alkali borate glasses / M. Kunugi, F. Konishi, S. Takeuchi, Tamotsu Yamate. – DOI 10.2472/jsms.21.978 // J-Stage. – 1972. – Vol. 21. – P. 978–980.
5. Shartsis L. Viscosity and Electrical Resistivity of Molten Alkali Borates / L. Shartsis, W. Capps, S. Spinners // Journal of the American Ceramic Society. – 1953. – Vol. 36, Is. 10. – P. 319–326.
6. Вязкость натриевоборатных расплавов, содержащих механоактивированные добавки оксидов РЗЭ / В. В. Рябов, С. А. Истомин, А. А. Хохряков [и др.] // Расплавы. – 2015. – № 2. – С. 35–39.
7. Вязкость натриевоборатных расплавов, содержащих механоактивированные оксиды тяжелых лантанидов / С. А. Истомин, В. В. Рябов, А. А. Хохряков [и др.] // Расплавы. – 2016. – № 6. – С. 476–482.
8. Штангельмейер С. В. Усовершенствование методики измерения вязкости вибрационным вискозиметром / С. В. Штангельмейер, В. А. Прусов, В. А. Богачев // Заводская лаборатория. – 1985. – Т. 51, № 9. – С. 56–57.
9. Осипов А. А. Спектроскопия и структура щелочноборатных стекол и расплавов / А. А. Осипов, Л. М. Осипова // Миасс. – 2009. – С. 174.
10. Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy. III. Relation between the rearrangement of super-structures and the properties of glass / T. Yano, N. Kunimine, S. Shibata, M. Yamane // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2003. – Vol. 321, Is. 3. – P. 157–168.
11. Электронные спектры расплавленных смесей $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ и $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3\text{-Re}_2\text{O}_3$ (Re = Pr, Nd) / А. А. Хохряков, А. О. Вершинин, А. С. Павин [и др.] // Физика и химия стекла. – 2018. – Т. 44, № 2. – С. 97–107.